

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206179

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

H01L 41/187

H02N 2/00

H04R 17/00

(21)Application number : 2002-002463

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 09.01.2002

(72)Inventor : NANA O MASARU

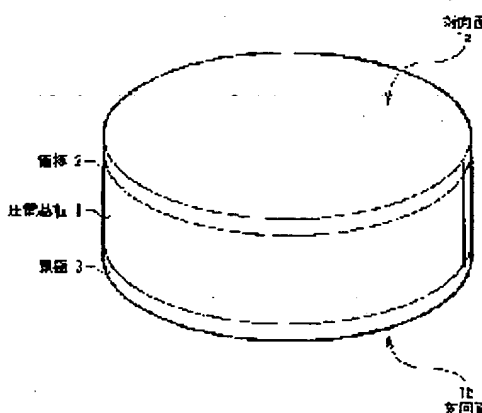
MUROSAWA SHOGO

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic which has a wide operating temperature range, exhibits a large displacement and can be easily fired and which is also excellent from the viewpoints of pollution reduction, environment conservation and ecology.

SOLUTION: A piezoelectric substrate 1 comprises a composition containing a perovskite-type oxide, $(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)(\text{Nb}_{1-z}\text{Sb}_z)\text{O}_3$ and a tungsten bronze-type oxide $\text{M}(\text{Nb}_{1-w}\text{Sb}_w)_2\text{O}_6$ (wherein M is an alkaline earth metal element). In the formula, it is preferable that (x), (y), (z) and (w) satisfy following relations: $0.1 \leq x \leq 0.9$; $0 < y \leq 0.2$; $0 < z < 0.1$ and $0 \leq w < 0.1$, and the content of the tungsten bronze-type oxide in the composition is ≤ 5.3 mol%. Thereby, it becomes possible to raise Curie temperature and enlarge the



displacement, and further to easily fire the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206179

(P2003-206179A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 4 B 35/495		H 0 2 N 2/00	B 4 G 0 3 0
H 0 1 L 41/187		H 0 4 R 17/00	5 D 0 0 4
H 0 2 N 2/00			3 3 0 Y 5 D 0 1 9
H 0 4 R 17/00		C 0 4 B 35/00	J
	3 3 0	H 0 1 L 41/18	1 0 1 J
		審査請求 未請求 請求項の数 8	O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-2463(P2002-2463)

(22) 出願日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 七尾 勝

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72) 発明者 室澤 尚吾

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74) 代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司 (外1名)

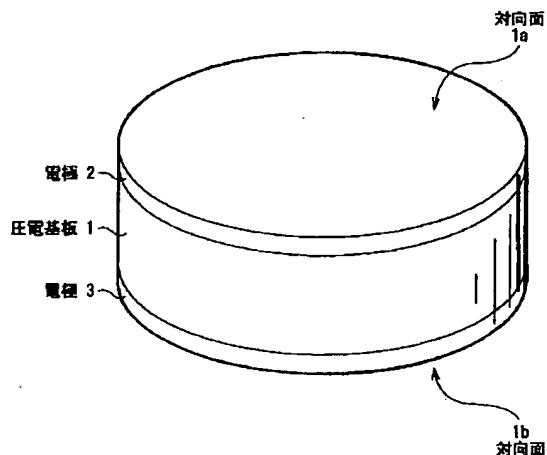
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器

(57) 【要約】

【課題】 使用温度範囲が広く、大きな変位量を得ることができ、焼成が容易で、かつ、低公害化、対環境性および生態学的見地からも優れた圧電磁器を提供する。

【解決手段】 圧電基板1は、ペロブスカイト型酸化物 ($\text{Na}_{1-x-y} \text{K}_x \text{Li}_y$) ($\text{Nb}_{1-z} \text{Sb}_z$) O_3 と、タングステンブロンズ型酸化物M ($\text{Nb}_{1-w} \text{Sb}_w$) O_6 (Mはアルカリ土類金属元素) とを含む組成物を含む。x, y, zおよびwは0.1 ≤ x ≤ 0.9、0 < y ≤ 0.2、0 < z < 0.1、0 ≤ w < 0.1の範囲内が好ましい。組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量は5.3 mol %以下であることが好ましい。これにより、キュリー温度を高く、変位量を大きくすることができ、焼成も容易とすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、

前記ペロブスカイト型酸化物は、ナトリウム(Na)、カリウム(K)およびリチウム(Li)を含む第1の元素と、ニオブ(Nb)およびアンチモン(Sb)を含む第2の元素と、酸素(O)とからなり、
前記第2の元素におけるアンチモンの含有量は10mol%未満の範囲内であることを特徴とする圧電磁器。

【請求項2】 前記第1の元素におけるカリウムの含有量は10mol%以上90mol%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の圧電磁器。

【請求項3】 前記第1の元素におけるリチウムの含有量は20mol%以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の圧電磁器。

【請求項4】 前記組成物における前記タングステンブロンズ型酸化物の含有量は5.3mol%以下であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の圧電磁器。

【請求項5】 前記タングステンブロンズ型酸化物は、アルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、

ニオブおよびアンチモンからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、
酸素とからなることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の圧電磁器。

【請求項6】 前記第3の元素は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなるアルカリ土類金属元素群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項5記載の圧電磁器。

【請求項7】 前記組成物を主成分とし、更に、副成分として、遷移金属元素および希土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、前記主成分に対して0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有することを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の圧電磁器。

【請求項8】 遷移金属としてマンガン(Mn)を含む酸化物を含有することを特徴とする請求項7記載の圧電磁器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有する圧電磁器に係り、特に、アクチュエータなどの振動素子、発音体またはセンサーなどに適した圧電磁器に関する。

【0002】

【従来の技術】圧電磁器を利用したアクチュエータは、電界を加えると機械的な歪みおよび応力を発生すると

う圧電現象を利用したものである。このアクチュエータは、微量な変位を高精度に得ることができると共に、発生応力が大きい等の特徴を有し、例えば、精密工作機械や光学装置の位置決めに用いられている。アクチュエータに用いる圧電磁器としては、従来より、優れた圧電性を有するチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が最も多く利用されている。しかし、チタン酸ジルコン酸鉛は鉛を多く含んでいるので、最近では、酸性雨による鉛の溶出など地球環境におよぼす悪影響が問題となっている。そこで、チタン酸ジルコン酸鉛に代替する、鉛を含有しない圧電磁器の開発が望まれている。

【0003】鉛を含有しない圧電磁器としては、例えば、チタン酸バリウム(BaTiO₃)を主成分として含むものが知られている(特開平2-159079号公報参照)。この圧電磁器は、比誘電率 ϵ_r および電気機械結合係数 k_r が優れており、アクチュエータ用の圧電材料として有望である。また、鉛を含有しない他の圧電磁器としては、例えば、ニオブ酸ナトリウムカリウムリチウムを主成分として含むものが知られている(特開昭49-125900号公報または特昭57-6713号公報参照)。この圧電磁器は、キュリー温度が350℃以上と高く、電気機械結合係数 k_r も優れていることから、圧電材料として期待されている。更に、最近では、ニオブ酸ナトリウムカリウムとタングステンブロンズ型酸化物とを複合化したものも報告されている(特開平9-165262号公報参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの鉛を含まない圧電磁器は、鉛系の圧電磁器に比べて圧電特性が低く、十分に大きな発生変位量を得ることができないという問題があった。また、チタン酸バリウムを主成分とする圧電磁器では、チタン酸バリウムのキュリー温度が約120℃と低いので、使用温度範囲が100℃以下に限定されるという問題もあった。更に、ニオブ酸ナトリウムカリウムリチウムを主成分とする圧電磁器では、焼成時にナトリウム、カリウムおよびリチウムが揮発しやすく、焼成が難しいという問題もあった。

【0005】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、使用温度範囲が広く、大きな発生変位量を得ることができ、焼成が容易で、かつ、低公害化、対環境性および生態学的見地からも優れた圧電磁器を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明による圧電磁器は、ペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有し、ペロブスカイト型酸化物は、ナトリウム(Na)、カリウム(K)およびリチウム(Li)を含む第1の元素と、ニオブ(Nb)およびアンチモン(Sb)を含む第2の元素と、酸素(O)とからなり、第2の元素におけるアンチモンの含

有量は10mol%未満の範囲内のものである。

【0007】本発明による圧電磁器では、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含有し、ペロブスカイト型酸化物がナトリウム、カリウム、リチウム、ニオブおよびアンチモンを含んでいるので、キュリー温度が高く、大きな電気機械結合係数 k_r 、比誘電率 ϵ_r および発生変位量が得られ、かつ、焼成が容易となる。

【0008】なお、ペロブスカイト型酸化物の第1の元素におけるカリウムの含有量は、10mol%以上90mol%以下の範囲内であることが好ましく、第1の元素におけるリチウムの含有量は、20mol%以下であることが好ましい。

【0009】また、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量は5.3mol%以下であることが好ましい。タングステンブロンズ型酸化物は、アルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、ニオブおよびアンチモンからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、酸素とからなることが好ましい。第3の元素は、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)からなるアルカリ土類金属元素群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0010】更に、この組成物を主成分とし、副成分として、遷移金属元素および希土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物、特にマンガン(Mn)を含む酸化物を、主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有することが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0012】本発明の一実施の形態に係る圧電磁器は、主成分として、ペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を含有している。この組成物において、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とは、固溶していてもよく、完全に固溶していなくてもよい。

【0013】ペロブスカイト型酸化物は、第1の元素と第2の元素と酸素とからなる。第1の元素はナトリウム、カリウムおよびリチウムを含み、第2の元素はニオブおよびアンチモンを含んでいる。このような場合に、鉛を含有せずあるいは鉛の含有量を少なくして、より優れた圧電特性を得ることができるからである。また、キュリー温度を高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができるからである。このペロブスカイト型酸化物の化学式は、例えば化1で表される。

【0014】

【化1】

$(\text{Na}_{1-x-y}\text{K}_x\text{Li}_y)_{1-z}(\text{Nb}_{1-z}\text{Sb}_z)_2\text{O}_7$
式中、 x は $0 < x < 1$ 、 y は $0 < y < 1$ 、 z は $0 < z <$

0.1の範囲内の値である。 m は化学量論組成であれば1であるが、化学量論組成からずれていてもよい。酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0015】なお、第1の元素におけるカリウムの含有量は、10mol%以上90mol%以下の範囲内であることが好ましい。すなわち、例えば化1における x は、モル比で、 $0.1 \leq x \leq 0.9$ の範囲内であることが好ましい。カリウムの含有量が少なすぎると、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量を十分に大きくすることができず、カリウムの含有量が多すぎると、焼成時におけるカリウムの揮発が激しく、焼成が難しいからである。

【0016】第1の元素におけるリチウムの含有量は20mol%以下であることが好ましく、2mol%以上10mol%以下であればより好ましい。すなわち、例えば化1における y は、モル比で $0 < y \leq 0.2$ の範囲内、更には $0.02 \leq y \leq 0.1$ の範囲内であることが好ましい。リチウムの含有量が多すぎると、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量を十分に大きくすることができないからである。

【0017】第2の元素におけるアンチモンの含有量は、例えば化1にも示したように、0mol%よりも大きく10mol%未満であることが好ましい。アンチモンの含有量が多すぎると、電気抵抗が下がり、分極ができなくなるからである。

【0018】第2の元素に対する第1の元素の組成比(第1の元素/第2の元素)、例えば化1における m は、モル比で0.95以上1.05以下の範囲内であることが好ましい。0.95未満であると、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量が小さくなり、1.05を超えると、焼結密度が低下することにより分極が難しくなってしまうからである。

【0019】タングステンブロンズ型酸化物は、第3の元素と第4の元素と酸素とからなる。第3の元素は、例えば、アルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、中でも、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなるアルカリ土類金属元素群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。第4の元素は、例えば、ニオブおよびアンチモンからなる群のうちの少なくともニオブを含むことが好ましく、更にアンチモンも含んでいればより好ましい。このような場合に、鉛を含有せずあるいは鉛の含有量を少なくして、より優れた圧電特性を得ることができるからである。このタングステンブロンズ型酸化物の化学式は、例えば化2で表される。

【0020】

【化2】 $\text{M}(\text{Nb}_{1-w}\text{Sb}_w)_2\text{O}_7$

式中、Mは第3の元素を表し、 w は $0 \leq w < 1$ の範囲内の値である。第3の元素と第4の元素と酸素との組成比

は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0021】なお、第4の元素は第2の元素と同一でもよく、異なってもよい。第4の元素におけるアンチモンの含有量は、10mol%未満であることが好ましい。アンチモンの含有量が多くなり過ぎると、電気抵抗が下がり分極ができなくなるからである。

【0022】ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物との組成比は、モル比で、化3に示した範囲内であることが好ましい。すなわち、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量は、0mol%よりも大きく5、3mol%以下であることが好ましい。ペロブスカイト型酸化物に加えてタングステンブロンズ型酸化物を含むことにより、焼成を容易とすることができると共に、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量を大きくすることができ一方で、タングステンブロンズ型酸化物の含有量が多すぎると、電気機械結合係数 k_r および発生変位量が小さくなってしまふからである。

【0023】

【化3】 $(1-n)A+nB$

式中、Aはペロブスカイト型酸化物、Bはタングステンブロンズ型酸化物をそれぞれ表し、 n は $0 < n \leq 0.053$ の範囲内の値である。

【0024】この圧電磁器は、また、主成分である上記組成物に加え、副成分として、遷移金属元素および希土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有することが好ましい。焼結性を向上させることにより圧電特性をより向上させることができるからである。中でも、遷移金属元素のマンガンを含む酸化物が好ましい。この副成分の酸化物は、主成分の組成物の粒界に存在していることもあるが、主成分の組成物の一部に拡散して存在していることもある。

【0025】なお、この圧電磁器は鉛(Pb)を含んでもよいが、その含有量は1質量%以下であることが好ましく、鉛を全く含んでいなければより好ましい。焼成時における鉛の揮発、および圧電部品として市場に流通し廃棄された後における環境中への鉛の放出を最小限に抑制することができ、低公害化、対環境性および生態学的見地から好ましいからである。

【0026】この圧電磁器は、例えば、圧電素子であるアクチュエータなどの振動素子、発音体あるいはセンサーなどの材料として好ましく用いられる。

【0027】図1は本実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子の一構成例を表すものである。この圧電素子は、本実施の形態の圧電磁器よりなる圧電基板1と、この圧電基板1の一对の対向面1a、1bにそれぞれ設けられた一对の電極2、3とを備えている。圧電基板1は、例えば、厚さ方向、すなわち電極2、3の対向方向

に分極されており、電極2、3を介して電圧が印加されることにより、厚み方向に縦振動および径方向に広がり振動するようになっている。

【0028】電極2、3は、例えば、金(Au)などの金属によりそれぞれ構成されており、圧電基板1の対向面1a、1bの全面にそれぞれ設けられている。これら電極2、3には、例えば、図示しないワイヤなどを介して図示しない外部電源が電氣的に接続される。

【0029】このような構成を有する圧電磁器および圧電素子は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0030】まず、主成分の原料として、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アルカリ土類金属元素、ニオブおよびアンチモンを含む酸化物粉末を必要に応じてそれぞれ用意する。また、副成分の原料として、必要に応じて、例えば遷移金属および希土類元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物粉末を用意する。なお、これら主成分および副成分の原料には、酸化物でなく、炭酸塩あるいはシュウ酸塩のように焼成により酸化物となるものを用いてもよい。次いで、これら原料を十分に乾燥させたのち、最終組成が上述した範囲となるように秤量する。

【0031】続いて、例えば、秤量した出発原料をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に混合したのち、乾燥し、プレス成形して、750℃～1100℃で1時間～4時間仮焼する。仮焼したのち、例えば、この仮焼物をボールミルなどにより有機溶媒中または水中で十分に粉砕し、再び乾燥して、バインダーを加えて造粒する。造粒したのち、この造粒粉を一軸プレス成形機あるいは静水圧成形機(CIP)などを用いプレス成形する。

【0032】成形したのち、例えば、この成形体を加熱して脱バインダを行い、更に950℃～1350℃で2時間～4時間焼成する。焼成ののち、得られた焼結体を必要に応じて加工して圧電基板1を形成し、電極2、3を設け、加熱したシリコンオイル中で電界を印加して分極処理を行う。これにより、上述した圧電磁器および図1に示した圧電素子が得られる。

【0033】このように本実施の形態によれば、第1の元素としてナトリウム、カリウムおよびリチウムを含みかつ第2の元素としてニオブおよびアンチモンを含むペロブスカイト型酸化物と、タングステンブロンズ型酸化物とを含有し、第2の元素におけるアンチモンの含有量を10mol%未満とするようにしたので、キュリー温度を例えば150℃以上と高くすることができ、使用温度範囲を広くすることができると共に、発生変位量を大きくすることができる。また、容易に焼成することもできる。

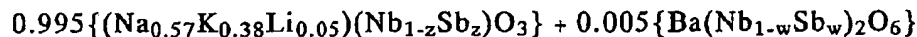
【0034】よって、鉛を含有しない、あるいは鉛の含有量が少ない圧電磁器および圧電素子についても、利用

の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発が少なく、市場に流通し廃棄された後も環境中に鉛が放出される危険性が低く、低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器および圧電素子の活用を図ることができる。

【0035】特に、第1の元素におけるカリウムの含有量が10mol%以上90mol%以下となるようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができると共に、焼成をより容易とすることができる。

【0036】また、第1の元素におけるリチウムの含有量が20mol%以下となるようにすれば、または、第2の元素に対する第1の元素の組成比(第1の元素/第2の元素)がモル比で0.95以上1.05以下の範囲内となるようにすれば、または、組成物におけるタングステンブロンズ型酸化物の含有量が5.3mol%以下となるようにすれば、発生変位量をより大きくすることができる。

【0037】更に、タングステンブロンズ型酸化物が、アルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、ニオブおよびアンチモンからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、酸素とからなるようにすれば、特に、第3の元素が、マグネシウム、*



【0043】まず、主成分の原料として、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)粉末、炭酸カリウム(K_2CO_3)粉末、炭酸リチウム(Li_2CO_3)粉末、炭酸バリウム(BaCO_3)粉末、酸化ニオブ(Nb_2O_5)粉末および五酸化アンチモン(Sb_2O_5)をそれぞれ用意した。また、副成分の原料として、炭酸マンガン(MnCO_3)粉末を用意した。次いで、これら主成分および副成分の原料を十分に乾燥させ秤量したのち、ボールミルにより水中で5時間混合し、乾燥して原料混合粉末を得た。

【0044】その際、実施例1、2の原料混合粉末の配※

	主成分の組成 z, w(mol)	主成分に 対する MnO の含有量 (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 kr(%)	発生 変位量 (%)
実施例 1	0.02	0.31	636	43.5	0.092
実施例 2	0.05	0.31	757	39.7	0.092
比較例 1	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例 2	0.1	0.31	—	—	—

【0046】続いて、この原料混合粉末をプレス成形して、850℃～1000℃で2時間仮焼した。仮焼したのち、ボールミルを用いて水中で粉砕し、再び乾燥して、ポリビニルアルコールを加えて造粒した。造粒した

* カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなるアルカリ土類金属元素群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、より優れた圧電特性を得ることができる。

【0038】加えて、第4の元素におけるアンチモンの含有量が10mol%未満となるようにすれば、発生変位量をより大きくすることができる。

【0039】更にまた、副成分として遷移金属元素および希土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有するようにすれば、焼結性を向上させることができ、圧電特性をより向上させることができる。

【0040】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0041】(実施例1、2)化4に示したペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物を主成分として含有する圧電磁器を用い、図1に示したような圧電素子を作製した。本実施例では図1を参照し、図1に示した符号を用いて説明する。

【0042】

【化4】

※ 比を調整し、主成分の組成のうちアンチモンの含有量、すなわち化4におけるzおよびwの値を表1に示したように変化させた。また、副成分の原料である炭酸マンガン粉末の混合量は、主成分の原料のうち炭酸塩を CO_2 が解離した酸化物に換算し、その換算した主成分の原料の合計質量に対して0.5質量%となるようにした。すなわち、圧電磁器における酸化マンガンの含有量は、主成分に対して0.31質量%となる。

【0045】

【表1】

のち、この造粒粉を一軸プレス成形機により約40MPaの圧力で直径17mmの円柱状に成形し、更に約40MPaの圧力で静水圧成形した。

【0047】成形したのち、この成形体を650℃で4

時間加熱して脱バインダを行い、更に950℃～1350℃で4時間焼成した。そのうち、この焼成体をスライス加工およびラップ加工により厚さ0.6mmの円板状として圧電基板1を作製し、両面に銀ペーストを印刷して650℃で焼き付け、電極2、3を形成した。電極2、3を形成したのち、30℃～250℃のシリコンオイル中で3kV/mm～10kV/mmの電界を1分～30分間印加して分極処理を行った。これにより、実施例1、2の圧電素子を得た。

【0048】得られた実施例1、2の圧電素子について、24時間放置したのち、圧電特性として、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r 、および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。比誘電率 ϵ_r および電気機械結合係数 k_r の測定にはインピーダンスアナライザー（ヒューレット・パッカード社製HP4194A）を用い、比誘電率 ϵ_r を測定する際の周波数は1kHzとした。発生変位量の測定には、図2に示したような渦電流による変位測定装置を用いた。この変位測定装置は、一對の電極11、12の間に試料13を挟み、直流電流を印加した場合の試料13の変位を変位センサ14により検出し、変位検出器15によりその発生変位量を求めるものである。それらの結果を表1に示す。なお、表1に示した発生変位量は、測定値を試料の厚さで割り100を掛けた値（測定値/試料の厚さ×100）である。

【0049】本実施例に対する比較例1として、アンチモンを含まないように、すなわち化4におけるzおよびwの値を0にしたことを除き、他は実施例1、2と同様にして圧電素子を作製した。また、本実施例に対する比較例2として、第2の元素および第4の元素におけるアンチモンの含有量を10mol%、すなわち化4におけるzおよびwの値を0.1としたことを除き、他は実施例1、2と同様にして圧電素子を作製した。なお、原料*

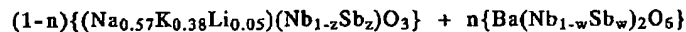
*混合粉末における炭酸マンガ粉末の混合量は、実施例1、2と同様に、圧電磁器における酸化マンガンの含有量が主成分に対して0.31質量%となるようにした。比較例1、2についても、実施例1、2と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果についても表1に合わせて示す。

【0050】表1に示したように、実施例1、2によれば、アンチモンを含まない比較例1よりも、比誘電率 ϵ_r および発生変位量について優れた値を得ることができた。また、第2の元素および第4の元素におけるアンチモンの含有量が10mol%以上の比較例2では、分極ができず、特性を測定することができなかった。すなわち、第2の元素においてアンチモンを10mol%未満の範囲内で含むペロブスカイト酸化物を含有するようにすれば、発生変位量を大きくできることが分かった。

【0051】（実施例3）化5に示した組成物を主成分とし、タングステンブロンズ型酸化物の含有量すなわちnの値を表2に示したように0.053としたことを除き、他は実施例1と同様にして圧電素子を作製した。なお、原料混合粉末における炭酸マンガ粉末の混合量は、実施例1と同様に、圧電磁器における酸化マンガンの含有量が主成分に対して0.31質量%となるようにした。また、本実施例に対する比較例3として、アンチモンを含まないように、すなわち化5におけるzおよびwの値を0にしたことを除き、他は実施例3と同様にして圧電素子を作製した。更に、本実施例に対する比較例4として、タングステンブロンズ型酸化物およびアンチモンを含まないようにしたことを除き、他は実施例1と同様にして圧電素子を作製した。

【0052】

【化5】



【0053】

※ ※【表2】

	主成分の組成		主成分に対するMnOの含有量(質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械結合係数 k_r (%)	発生変位量(%)
	z, w(mol)	n(mol)				
実施例1	0.02	0.005	0.31	636	43.5	0.092
実施例3	0.02	0.053	0.31	1053	28.5	0.079
比較例1	0	0.005	0.31	535	43.1	0.083
比較例3	0	0.053	0.31	949	28.2	0.072
比較例4	0	0	0.31	375	33.9	0.053

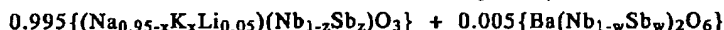
【0054】実施例3および比較例3、4についても、実施例1と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係

数 k_r および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例1および比較例

1の結果と共に表2に示す。

【0055】表2に示したように、実施例3によれば、実施例1と同様に、比較例3よりも比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位置について大きな値が得られた。また、化5における n の値が大きくなるに従い、つまりタングステンブロンズ型酸化物の含有量が多くなるに従い、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位置は大きくなり、極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、主成分において5.3mol%以下のタングステンブロンズ型酸化物を含有するようによれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位置を大きくできることが分かった。

【0056】(実施例5, 6)化6に示した組成物を主*



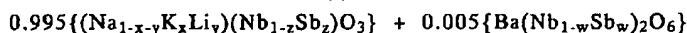
【0058】

※ ※【表3】

	主成分の組成		主成分に対する MnOの含有量 (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 k_r (%)	発生 変位置 (%)
	x (mol)	z, w (mol)				
実施例5	0.20	0.02	0.31	439	30.9	0.054
実施例1	0.38	0.02	0.31	636	43.5	0.092
実施例6	0.75	0.02	0.31	461	32.6	0.059
比較例5	0.20	0	0.31	348	30.5	0.048
比較例1	0.38	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例6	0.75	0	0.31	374	32.2	0.053

【0059】実施例5, 6および比較例5, 6についても、実施例1と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位置を測定した。それらの結果を実施例1および比較例1の結果と共に表3に示す。

【0060】表3に示したように、実施例5, 6によれば、実施例1と同様に、比較例よりも比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位置について大きな値が得られた。また、化6における x の値が大きくなるに従い、つまりカリウムの含有量が多くなるに従い、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位置は大きくなり、極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られた。すなわち、第1の元素におけるカリウムの含有量を10mol%以上90mol%以下とすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位置を大きくできる★



【0063】

*成分とし、第1の元素におけるカリウムの含有量すなわち x の値を表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして圧電素子を作製した。なお、原料混合粉末における炭酸マンガ粉末の混合量は、実施例1と同様に、圧電磁器における酸化マンガンの含有量が主成分に対して0.31質量%となるようにした。また、本実施例に対する比較例5, 6として、アンチモンを含まないように、すなわち化6における z および w の値を0にしたことを除き、他は実施例5, 6と同様にして圧電素子を作製した。比較例5は実施例5に対応し、比較例6は実施例6に対応している。

【0057】

【化6】

★ことが分かった。

【0061】(実施例7)化7に示した組成物を主成分とし、第1の元素におけるカリウムおよびリチウムの含有量すなわち x および y の値を表4に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして圧電素子を作製した。なお、原料混合粉末における炭酸マンガ粉末の混合量は、実施例1と同様に、圧電磁器における酸化マンガンの含有量が主成分に対して0.31質量%となるようにした。また、本実施例に対する比較例7として、アンチモンを含まないように、すなわち化7における z および w の値を0にしたことを除き、他は実施例7と同様にして圧電素子を作製した。

【0062】

【化7】

【表4】

	主成分の組成			主成分 に対する MnOの 含有量 (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 k_r (%)	発生 変位量 (%)
	x, (mol)	y (mol)	z, w (mol)				
実施例 1	0.38	0.05	0.02	0.31	636	43.5	0.092
実施例 7	0.36	0.10	0.02	0.31	869	35.0	0.088
比較例 1	0.38	0.05	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例 7	0.36	0.10	0	0.31	763	34.3	0.080

【0064】実施例7および比較例7についても、実施例1と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例1および比較例1の結果と共に表4に示す。

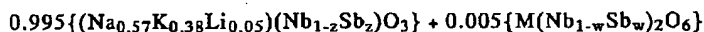
【0065】表4に示したように、実施例7によれば、実施例1と同様に、比較例7よりも比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量について大きな値が得られた。また、化7におけるyの値が大きくなると、つまりリチウムの含有量が多くなると、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量は小さくなる傾向が見られた。すなわち、第1の元素におけるリチウムの含有量を20mol%以下、より好ましくは20mol%以上10mol%以下とすれば、圧電特性を向上させることができ、発生変位量を大きくできることが分かった。

*【0066】(実施例8)化8に示した組成物を主成分とし、第3の元素の組成すなわちMを表5に示したように変化したことを除き、他は実施例1と同様にして圧電素子を作製した。ストロンチウムおよびカルシウムの出発原料には、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)粉末および炭酸カルシウム(CaCO_3)粉末を用いた。なお、原料混合粉末における炭酸マンガン粉末の混合量は、実施例1と同様に、圧電磁器における酸化マンガンの含有量が主成分に対して0.31質量%となるようにした。また、本実施例に対する比較例8として、アンチモンを含まないように、すなわち化8におけるzおよびwの値を0にしたことを除き、他は実施例8と同様にして圧電素子を作製した。

【0067】

【化8】

*



【0068】

※ ※【表5】

	主成分の組成		主成分 に対する MnOの 含有量 (質量%)	比誘電率 ϵ_r	電気機械 結合係数 k_r (%)	発生 変位量 (%)
	第3の元素 M	z, w (mol)				
実施例 1	Ba	0.02	0.31	636	43.5	0.092
実施例 8	($\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}$)	0.02	0.31	609	42.5	0.088
比較例 1	Ba	0	0.31	535	43.1	0.083
比較例 8	($\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}$)	0	0.31	513	42.0	0.079

【0069】実施例8および比較例8についても、実施例1と同様にして、比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および3kV/mmの電界を印加した際の発生変位量を測定した。それらの結果を実施例1および比較例1と共に表5に示す。

【0070】表5に示したように、実施例8によれば、実施例1と同様に、比較例8よりも比誘電率 ϵ_r 、電気機械結合係数 k_r および発生変位量について大きな値が得られた。すなわち、第3の元素として他のアルカリ土類金属元素を含むようにしても、優れた圧電特性を得ら

れることが分かった。

【0071】なお、上記実施例では、ペロブスカイト型酸化物とタングステンブロンズ型酸化物とを含む組成物の組成についていくつかの例を挙げて具体的に説明したが、上記実施の形態において説明した組成の範囲内であれば、他の組成であっても同様の結果を得ることができる。また、上記実施例では、第2の元素および第4の元素におけるアンチモンの含有量、すなわち化4～化8におけるzおよびwの値が同一である場合について示したが、zとwの値が異なる場合についても、同様の結果を

得ることができる。

【0072】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、ペロブスカイト型酸化物とタングステンプロンズ型酸化物との組成物を含有する場合について説明したが、この組成物にペロブスカイト型酸化物およびタングステンプロンズ型酸化物以外の他の成分を更に含んでもよい。

【0073】また、上記実施の形態および実施例では、主成分の組成物が第1の元素としてナトリウム、カリウムおよびリチウムを含み、第2の元素としてニオブおよびアンチモンを含み、第3の元素としてアルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含み、第4の元素としてニオブおよびアンチモンからなる群のうちの少なくともニオブを含む場合について説明したが、これら第1の元素、第2の元素、第3の元素および第4の元素は、これら以外の他の元素を更に含んでもよい。

【0074】更に、上記実施の形態および実施例では、主成分の組成物に加えて副成分を含む場合について説明したが、本発明は、主成分の組成物を含んでいれば副成分を含まない場合についても広く適用することができる。また、他の副成分を含む場合についても同様に適用することができる。

【0075】加えて、上記実施の形態では、単層構造の圧電素子を例に挙げて説明したが、積層構造など他の構造を有する圧電素子についても、本発明を同様に適用することができる。また、圧電素子としてアクチュエータなどの振動素子、発音体およびセンサを例に挙げたが、他の圧電素子についても本発明を適用することができる。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1ないし請求項8のいずれかに記載の圧電磁器によれば、第1の元素としてナトリウム、カリウムおよびリチウムを含みかつ第2の元素としてニオブおよびアンチモンを含むペロブスカイト型酸化物と、タングステンプロンズ型酸化物とを含有し、第2の元素におけるアンチモンの含有量を10mol%未満とするようにしたので、キュリー温度を例えば150℃以上と高くすることができ、使用温度範囲を広くできると共に、発生変位量を大き

くすることができる。また、容易に焼成することもできる。よって、鉛を含有しない、あるいは鉛の含有量が少ない圧電磁器および圧電素子についても、利用の可能性を高めることができる。すなわち、焼成時における鉛の揮発が少なく、市場に流通し廃棄された後も環境中に鉛が放出される危険性が低く、低公害化、対環境性および生態学的見地から極めて優れた圧電磁器および圧電素子の活用を図ることができる。

【0077】特に、請求項2ないし請求項8のいずれかに記載の圧電磁器によれば、第1の元素におけるカリウムの含有量が10mol%以上90mol%以下となるようにしたので、より優れた圧電特性を得ることができると共に、焼成をより容易とすることができる。

【0078】また、請求項3ないし請求項8のいずれかに記載の圧電磁器によれば、第1の元素におけるリチウムの含有量が20mol%以下となるようにしたので、または、組成物におけるタングステンプロンズ型酸化物の含有量が5.3mol%以下となるようにしたので、発生変位量をより大きくすることができる。

【0079】更に、請求項5ないし請求項8のいずれかに記載の圧電磁器によれば、タングステンプロンズ型酸化物が、アルカリ土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む第3の元素と、ニオブおよびアンチモンからなる群のうちの少なくともニオブを含む第4の元素と、酸素とからなるようにしたので、より優れた圧電特性を得ることができる。

【0080】加えて、請求項7または請求項8記載の圧電磁器によれば、副成分として遷移金属元素および希土類金属元素のうちの少なくとも1種を含む酸化物を、主成分の0.01質量%以上1質量%以下の範囲内で含有するようにしたので、焼結性を向上させることができ、圧電特性をより向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

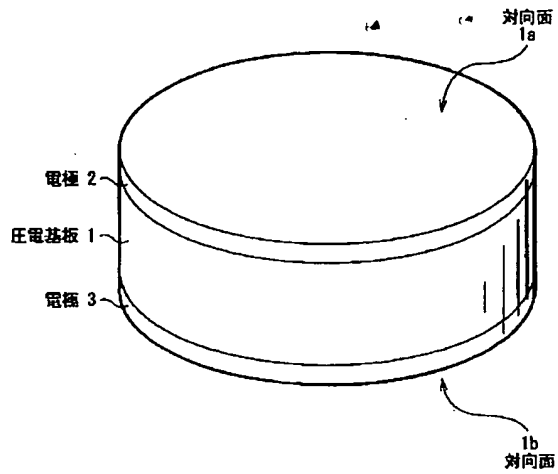
【図1】本発明の一実施の形態に係る圧電磁器を用いた圧電素子を表す構成図である。

【図2】本発明の実施例において発生変位量の測定に用いた変位測定装置を表す構成図である。

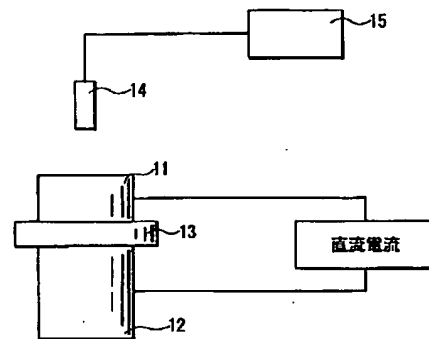
【符号の説明】

1…圧電基板、1a、1b…対向面、2、3…電極、11、12…電極、13…試料、14…変位センサ、15…変位検出器。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G030 AA02 AA03 AA04 AA07 AA08
 AA09 AA10 AA11 AA20 AA25
 AA42 BA10 CA01 GA03 GA04
 GA08 GA14 GA19 GA22 GA27
 5D004 BB04
 5D019 BB05 HH01